

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

УДК 544.4

Код темы по ГРНТИ: 31.15.19, 31.15.28

УТВЕРЖДАЮ

Проректор университета по науке

_____ В.В. Кружаев

«___» _____ г.

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках выполнения п.2.1.2.1 Плана реализации мероприятий

Программы развития УрФУ на 2013 год

договор от «01» июля 2012 г. № 2.1.1.1./22

по теме:

ПОЛУЧЕНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ
НАНЕСЕННЫХ СЛОЖНООКСИДНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ЗАЩИТЫ АТМОСФЕРЫ ОТ ТОКСИЧНЫХ
ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ.

(Заключительный)

Руководитель НИР, к.х.н

О.В. Русских

подпись, дата

Научный руководитель, зав. отделом
химического
материаловедения НИИ ФПМ ИЕН,
д.х.н., с.н.с.

Остроушко А.А.

подпись, дата

Екатеринбург 2013

РЕФЕРАТ

Отчет 30 с., 1 ч., 14 рис., 3 табл., 9 источников.

Отчет о научно-исследовательской работе **Русских Ольги Владимировны** на тему «**Получение, физико-химические свойства и практическое применение нанесенных сложнооксидных систем для защиты атмосферы от токсичных газовых выбросов**».

Объектами исследования являются нанесенные и порошковые сложнооксидные материалы на основе диоксида церия и манганита лантана, используемые в качестве катализаторов для создания каталитических систем очистки транспортных и промышленных отходящих газов. В качестве носителей для сложных оксидов используется пеноникель.

Цель работы — поиск новых, ранее не изученных, сложнооксидных материалов на основе диоксида церия и манганита лантана, обладающих высокой каталитической активностью; разработка методов получения сложнооксидных материалов в ультрадисперсном состоянии или в нанесенном виде, их аттестация с точки зрения морфологии, физико-химических и каталитических свойств; испытание полученных нанесенных сложнооксидных композиций в эксплуатационных условиях, разработка рекомендаций к промышленному использованию каталитических систем, состоящих из нанесенных сложнооксидных композиций.

В процессе работы проводился синтез образцов $\text{Ce}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}_2$ ($x=0.3$), $\text{Ce}_{1-x}\text{K}_x\text{O}_2$ ($x=0.1$) в виде ультрадисперсных порошков, сложнооксидных образцов следующего состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Cs}_x\text{O}_2$ ($x=0.1-0.2$), $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.75}\text{Cs}_{0.25}\text{MnO}_3$, в качестве носителя был использован пеноникель. Проведены исследования физико-химических свойств (морфологии, удельной поверхности) полученных образцов. Проведены экспериментальные исследования каталитической активности полученных сложнооксидных образцов в реакции окисления монооксида углерода.

Проведены испытания терموкаталитического устройства на основе сложнооксидных компонентов для обезвреживания токсичных веществ в газовых выбросах. В результате испытаний показана возможность использования терموкаталитического устройства для очистки отходящих газов при обжиге некондиционных пропантов и в других сходных процессах. Представленный для испытаний образец терموкаталитического устройства со съемными катализаторами может быть использован как прототип для создания промышленных устройств очистки газов.

В ходе выполнения исследований опубликованы следующие материалы:

1. Русских О.В., Тонкушина М.О., Гржегоржевский К.В. Влияние допирующих ионов на каталитическую активность оксида церия в реакциях окисления углеродсодержащих веществ // Электронный журнал "Современные проблемы науки и образования". – №5 – 2013.
2. Russkikh O.V., Dmitriev A.S., Sarycheva N.S., Filonova E.A. Phase relations and physicochemical properties of solid solutions formed in LaMnO_3 – BaMnO_3 – $\text{BaFeO}_{2.5}$ – LaFeO_3 system. // XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT -2013) (June 24 -28, 2013, Moscow): Abstracts. – М.: МИТТ Publisher, 2013. – P.151.
3. Русских О.В., Остроушко А.А. Получение и свойства нанесенных наноструктурированных сложнооксидных систем // V Всероссийская конференция по наноматериалам. Звенигород. 23 – 27 сентября 2013 г. / Сборник материалов. – М.: ИМЕТ РАН, 2013. – С. 170 – 171.

В ходе выполнения исследований подготовлена статья для публикации в зарубежном журнале:

1. Ostroushko A.A., Russkikh O.V., Kuznetsov D.K.. Synthesis of nanostructured complex oxide materials by pyrolysis of polymer-salt compositions.

Ключевые слова: манганит лантана, диоксид церия, нанесенный сложный оксид, каталитическая активность, окисление монооксида углерода, термokatалитическое устройство.

Report on scientific research work of **Russkikh Olga Vladimirovna** on the theme «**Obtaining, physico-chemical properties and practical application of applied complex oxide systems for atmosphere protection from toxic gas emissions**».

Objects of research are applied and powder complex oxide materials on the basis of cerium oxide and lanthanum manganite, used as catalysts for creating catalytic purification systems for transport and industrial waste gases. Foamed nickel foam is used as carrier for complex oxides.

The purpose of this work is searching for new, including previously unknown, complex oxide materials on the basis of cerium dioxide and lanthanum manganite possessing high catalytic activity; developing of synthesis's methods of complex oxide materials in superdispersed or applied state, their certification in terms of morphology, physical-chemical and catalytic properties; examining of received applied complex oxides in the working conditions, work-developing recommendations of the industrial use of catalytic systems consisting from applied complex oxides.

Samples $\text{Ce}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}_2$ ($x=0.3$), $\text{Ce}_{1-x}\text{K}_x\text{O}_2$ ($x=0.1$) in the form of ultradisperse powders were synthesized. Applied complex oxides of the following composition $\text{Ce}_{1-x}\text{Cs}_x\text{O}_2$ ($x=0.1-0.2$), $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.75}\text{Cs}_{0.25}\text{MnO}_3$ were obtained, foamed nickel was used as the carrier. Physico-chemical properties (morphology, specific surface) of the samples were investigated. Catalytic activity in the reaction of CO oxidation on received complex oxides used as catalysts was studied.

Testing of thermocatalytic element based on complex oxide components for neutralization of toxic substances in gas emissions was carried out. Possibility of thermocatalytic element's usage for purification of exhaust gases during substandard proppants firing and other similar processes was shown. Presented sample of thermocatalytic element with removable catalysts for tests can be used as a prototype for the creation of industrial devices for gas emissions cleaning.

Keywords: lanthanum manganite, ceria oxide, applied complex oxide, catalytic activity, oxidation of carbon monoxide, thermocatalytic element.

СОДЕРЖАНИЕ

РЕФЕРАТ	1
СОДЕРЖАНИЕ	4
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
1. ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ.....	10
1.1 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....	10
1.2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.	14
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	29
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	30

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ИРС – исходная реакционная смесь

КРС – конечная реакционная смесь

к.ч. – координационное число;

РЗЭ – редкоземельный элемент;

ПСК – полимерно-солевая композиция;

ДТА – дифференциально-термический анализ;

ТГА – термогравиметрический анализ;

ДТГ – дифференциальная термогравиметрия;

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;

РФА – рентгенофазовый анализ;

БЭТ – метод Брунауэра-Эметта-Теллера;

ПВС – поливиниловый спирт;

ПВП – поливинилпирролидон;

T – температура, °C;

Θ – угол скольжения рентгеновского луча относительно семейства плоскостей, град;

d – диаметр частиц, мкм;

$S_{уд.}$ – удельная площадь поверхности образца, м²/г;

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп

ЛЭДА – локальный энергодисперсионный анализ

Ni_{кр} – никель крупнопористый, диаметр пор 3 – 4 мм

Ni_{мелк} – никель мелкопористый, диаметр пор 0,2 – 0,3 мм

ВВЕДЕНИЕ

Исследовательские работы, направленные на выявление или создание, получение и изучение материалов, обладающих комплексом целевых свойств, активно ведутся во всем мире для удовлетворения потребности современной техники и технологических процессов в подобных материалах. В последнее время функциональные материалы на основе сложных оксидов со структурой флюорита, перовскита и монацита находят все большее применение в науке и технике благодаря возможностям варьирования их свойств в широком диапазоне с помощью целенаправленного допирования.

Сложнооксидные соединения успешно применяются в качестве твердых электролитов, катодов и анодов в твердооксидных топливных элементах, материалов для сенсоров, кислородных мембран, катализаторов. В частности, оксид церия, допированный празеодимом, является компонентом высокоэффективных каталитических систем нейтрализации выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания [1]. Системы нейтрализации содержат как оксидные материалы, так и металлы платиновой группы. Они должны ускорять реакции окисления монооксида углерода, углеводородов, с одновременным восстановлением оксидов азота. Целенаправленный выбор состава материалов и методов их получения позволяет достичь поставленных задач по очистке газов с существенной экономией драгоценных металлов.

Актуальными вопросами в настоящее время являются расширение методов получения конкретных материалов с заданными свойствами, изучение процессов синтеза и формирования структуры частиц сложных оксидов, их физико-химических свойств, фазового состава. Этим вопросам и посвящена настоящая работа. К особенностям каталитических систем относится необходимость осуществления синтеза материалов при относительно невысоких температурах, в частности, для обеспечения достаточно высокой удельной поверхности, устойчивой к воздействию высоких температур. Учитывая температурный диапазон эксплуатации катализаторов, следует отметить, что используемые оксидные материалы могут находиться в неравновесном состоянии, и иметь различную степень стабильности (устойчивость к деградации). Реальные каталитические системы в условиях эксплуатации относятся к динамичным, изучение которых является достаточно сложной задачей. Для выбора наиболее эффективных составов сложных оксидов необходимо изучение именно таких систем. В исследованиях, возможно выявление целого ряда физико-химических закономерностей, позволяющих прогнозировать эксплуатационные свойства катализаторов.

Одним из наиболее важных моментов для создания реальных каталитических систем является предварительный выбор наиболее перспективных сложнооксидных компонентов, включающий в себя проведение первичного тестирования, и дальнейшие более подробные исследования зависимости ха-

рактических катализаторов от метода их получения, структуры, химического и фазового состава, наличия и особенностей кислородной нестехиометрии.

Цель работы

- поиск новых, ранее не изученных, сложнооксидных материалов на основе ванадата лантана, диоксида церия, манганита лантана, обладающих высокой каталитической активностью;
- разработка методов получения сложнооксидных материалов в ультрадисперсном состоянии или в нанесенном виде, их аттестация с точки зрения морфологии, физико-химических и каталитических свойств;
- испытание полученных нанесенных сложнооксидных композиций в эксплуатационных условиях, разработка рекомендаций к промышленному использованию каталитических систем, состоящих из нанесенных сложнооксидных композиций.

Научный задел для научно-исследовательской работы [2]:

1. Проведен синтез методом пиролиза полимерно-солевых композиций, определен фазовый состав образцов сложнооксидных катализаторов валового состава $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-\delta}$ ($x = 0 - 0.6$), $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4-\delta}$ ($x = 0 - 0.3$; $y = 0 - 0.3$), $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$ (Sm, Pr, Cs, Cu). Построены фрагменты фазовых диаграмм плавкости $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Cs}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{SO}_3$, а именно сечений $\text{CsVO}_3 - \text{LaVO}_4$, $\text{LaVO}_4 - \text{Cs}_2\text{SO}_4$. Обнаружено наличие легкоплавких эвтектик в области температур эксплуатации катализаторов. В системе $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ наличие фазового превращения (распад одного твердого раствора на два, разных по составу) обнаружено и доказано рядом физико-химических методов, благодаря чему были объяснены аномалии в каталитических и физико-химических свойствах данной системы.

2. Методом пиролиза полимерно-солевых композиций были синтезированы нанесенные сложнооксидные катализаторы валового состава $\text{La}_{0.75}\text{Me}_{0.25}\text{MnO}_{3\pm y}$ (Me = Ag, Cs). В качестве носителя использовали высокопористый ячеистый материал – пеноникель с диаметрами пор 3 – 4 мм (крупнопористый), 0,2 – 0,3 мм (мелкопористый). Промежуточный слой между носителем и сложным оксидом – оксид никеля. В ходе работы были подобраны условия получения плотного слоя NiO, проведена его аттестация методом электронной микроскопии.

3. Методом сканирующей электронной микроскопии была изучена морфология получающегося сложнооксидного покрытия. Установлена необходимость получения сложнооксидного слоя катализатора в 2 этапа для обеспечения наилучшей морфологии. На примере каталитического покрытия состава $\text{La}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{MnO}_{3\pm y}$ показана стабилизирующая в эксплуатационных условиях способность промежуточного слоя – оксида никеля.

4. Определена каталитическая активность порошковых сложнооксидных образцов валового состава $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-\delta}$ ($x = 0 - 0.6$), $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{V}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4-\delta}$ ($x = 0 - 0.3$; $y = 0 - 0.3$), $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-\delta}$ (Sm, Pr, Cs, Cu) в реакциях окисления сажи и монооксида углерода молекулярным кислородом воздуха. Установлена взаимосвязь между химическим, фазовым составом, методом синтеза и каталитическими свойствами перспективных сложнооксидных систем. Показано, что на границе существования однофазных твердых растворов происходит резкое увеличение каталитической активности сложнооксидных катализаторов $\text{La}_{1-x}\text{Cs}_x\text{VO}_{4-\delta}$. Установлено влияние количества и природы допанта на каталитические свойства. Показано, что в реакции окисления сажи наиболее активным каталитическим центром является неустойчивый карбонатный комплекс на основе цезия, в реакции окисления монооксида углерода – ион меди.

5. Изучена каталитическая активность нанесенных образцов в зависимости от вводимого в состав сложного оксида допанта. Показано, что для системы $\text{Ce}_{0.75}\text{Me}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Ag}, \text{Cs}, \text{Cu}$) зависимость каталитической активности от природы допанта существенна, для системы $\text{La}_{0.75}\text{Me}_{0.25}\text{MnO}_{3\pm y}$ каталитическая активность в реакции окисления монооксида углерода слабо зависит от природы допирующего иона.

6. Проведен изотермический анализ кинетики каталитического окисления сажи. Методом формально-кинетического анализа определено, что в начальные моменты времени процесс окисления сажи описывается уравнением сжимающегося цилиндра, а значит, лимитируется стадией химической реакции. Рассчитаны значения эффективных энергий активации процесса окисления сажи в зависимости от валового состава катализатора. Установлены закономерности изменения энергии активации от валового, фазового состава, нестехиометрии и других параметров каталитической активности (например, температуры зажигания).

7. Оценена устойчивость сложнооксидных образцов при циклическом проведении процесса окисления СО. Обнаружено, что сложнооксидные катализаторы, содержащие цезий (например, $\text{Ce}_{1-x}\text{Cs}_x\text{O}_2$) чувствительны к наличию паров воды, после контакта с ними каталитическая активность образцов уменьшается. Оценена устойчивость нанесённых катализаторов к условиям эксплуатации. Обнаружено, что нанесенные сложнооксидные катализаторы более устойчивы по сравнению с порошковыми. При этом показано, что первоначальная морфология поверхности образцов практически сохраняется.

8. Показано, что нанесенные серебросодержащие манганиты лантана в значительной степени теряют высокую каталитическую активность при нанесении на стабилизирующий слой оксида нике-

ля, тогда как сложнооксидные композиции, содержащие стронцием и медью, демонстрируют высокую каталитическую активность.

Задачи научно-исследовательской работы:

1. Планируется провести синтез сложнооксидных образцов следующего состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ ($\text{Me}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{K}, \text{Ag}; x=0.1 - 0.3$), $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ($\text{M}=\text{Ag}, \text{Cs}, \text{K}, \text{Sr}; x=0-0.3$) в виде порошков. Изучить их каталитические (в реакции окисления сажи и монооксида углерода) и физико-химические свойства (такие как удельная поверхность, размер частиц, морфология). Оценить влияние природы допантов на каталитическую активность манганита лантана и диоксида церия.

2. Так как в основном сложнооксидные катализаторы на практике применяются в нанесенном виде, то планируется получить сложнооксидные образцы следующего состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ ($\text{Me}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{K}, \text{Ag}; x=0.1 - 0.3$), $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ($\text{M}=\text{Ag}, \text{Cs}, \text{K}, \text{Sr}; x=0-0.3$), на носителе, в качестве которого будет использован пеноникель или кордиерит. Изучить их каталитические (в реакции окисления монооксида углерода) и физико-химические свойства (такие как удельная поверхность, морфология) нанесенных образцов.

3. Так как одной из важнейших характеристик каталитического материала, помимо самой каталитической активности, является его устойчивость к условиям эксплуатации, то планируется продолжить эксперименты в условиях, приближенных к эксплуатационным. Например, провести повторяющиеся циклы окисления угарного газа и сажи. Изучить влияние количества проведенных циклов на удельную поверхность, фазовый состав и каталитические свойства сложнооксидных систем.

4. Планируется изучить возможность практического применения нанесенных сложнооксидных систем на промышленном предприятии, реализуемом реальное вредное производство. Планируется изучить активность каталитических систем в условиях реальной эксплуатации, по отношению к монооксиду углерода, оксидам азота, фенолу, фенолформальдегиду.

1. ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ.

1.1 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ.

1.1.1 Характеристика исходных веществ.

В качестве исходных соединений для синтеза сложных оксидов были использованы следующие вещества: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (чда), CsNO_3 (чда), KNO_3 (чда), NH_4VO_3 (чда), HNO_3 (осч), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (чда), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (чда), $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (чда), $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (чда), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (чда), ПВС марки 11/2 (по ГОСТ 10779-78), ПВП марки К 29-32 (Acros, молекулярная масса 58000).

В качестве носителя использовали: никелевый ВПЯМ с диаметрами пор 3 – 4 мм (крупнопористый), 0,2 - 0,3 мм (мелкопористый). Образцы крупнопористого и мелкопористого никеля предварительно взвешивали и выдерживали в печи при 500°C для получения оксидного покрытия. Прирост массы контролировали весовым методом.

Рабочие растворы для получения сложнооксидных композиций в дистиллированной воде.

1.1.2 Методика синтеза путем пиролиза полимерно-солевых композиций.

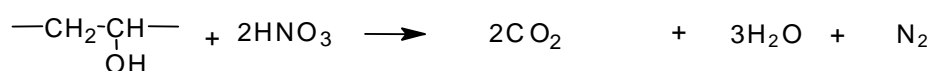
Метод получения сложных оксидов пиролизом ПСК [3] основан на введении в раствор термически разлагающихся солей соответствующих металлов и водорастворимого неионогенного полимера. В качестве солей обычно используют нитраты или ацетаты, а в качестве полимеров наиболее часто ПВС или ПВП.

Для приготовления водного раствора поливинилового спирта, порошок ПВС растворяли в воде в определенном соотношении (3, 5, 10 % масс). Нагревание на водяной бане проводили до полного растворения ПВС, при необходимости добавляли воду, взамен испарившейся. Затем готовый раствор полимера добавляли к растворам солей в заданном соотношении. При получении образцов в виде порошков полученную полимерно-солевую композицию переливали в фарфоровую чашку и ставили на плитку. Сначала происходило удаление растворителя, а затем происходил процесс пиролиза. При получении нанесенных образцов в получившийся рабочий раствор, содержащий нитраты и поливиниловый спирт, погружали образцы никелевого ВПЯМ. Их вынимали, давали стечь излишкам раствора, сушили в течение 1 суток. Затем образцы отжигались при 500°C в течение 4 часов. Снова повторяли процедуру, и отжигали уже при 650°C. При необходимости наносили дополнительный слой сложного оксида для достижения нужной массовой доли покрытия. В ходе отжига образцов в печи происходят следующие процессы. Вначале идет удаление остатков растворителя и, далее по мере роста температуры высушенной композиции, протекает реакция пиролиза (разложения), образуются аморфизированные и кристаллические сложные оксиды, по составу соответствующие исходному раствору.

Выбор режима термообработки обусловлен свойствами ВПЯМ носителя. При T выше 500°C происходила деструкция мелкопористого никеля. Нанесённый же первый слой сложнооксидного ка-

тализатора выполнял защитную функцию и предотвращал ухудшение механических свойств образцов. Соблюдение же идентичных режимов отжига для мелкопористого, крупнопористого никелевого ВПЯМ и кордиерита обосновывается возможностью адекватной интерпретации данных при сравнении характеристик каталитических систем.

Окислительно-восстановительное взаимодействие нитрат-ионов с поливиниловым спиртом (или поливинилпирролидоном) дает экзотермический эффект, что приводит к саморазогреву смеси. Дополнительное каталитическое воздействие на окислительно-восстановительные реакции оказывает возникающий сложный оксид. В общем виде для ПВС подобное взаимодействие описывается реакцией, где окислитель условно обозначен как азотная кислота:



1.1.3. Рентгенофазовый анализ.

Идентификацию синтезированных сложных оксидов и контроль фазового состава образцов осуществляли методом порошкового РФА. Анализ выполняли с помощью рентгеновского автоматизированного дифрактометра ДРОН-6. Рентгенограммы снимались в $\text{CuK}\alpha$ – излучении в интервале углов $2\Theta=15-70$ градусов со скоростью 2 градуса в минуту.

Нахождение параметров элементарных ячеек выполняли на компьютере с помощью программных пакетов «FPeaK», «Celref». Идентификация фаз проведена с использованием картотеки ICDD [4].

1.1.4. Измерение удельной поверхности образцов по методу БЭТ.

Определение удельной поверхности исследуемых образцов по методу БЭТ в автоматическом режиме реализовано на автоматизированной сорбционной установке TriStar 3020 производства Micromeritics. Используется объемный вариант сорбционного метода БЭТ. Удельная поверхность рассчитывается по изотерме низкотемпературной сорбции паров азота. Анализатор TriStar 3020 работает под управлением специализированной программы в среде Windows.

Для измерения на весах была взята навеска с точностью 1.00 г образца порошка. Образец помещали в пробирку для анализа, проводили дегазацию с помощью станции дегазации. Взвешивали пробирку по окончании дегазации и определяли массу образца, затем помещали образец в рабочую зону прибора и производили сорбцию.

1.1.5. Исследование морфологии поверхности методами сканирующей электронной микроскопии, локальный энергодисперсионный микроанализ

Для исследования морфологии, химических и структурных свойств полученных материалов был использован сканирующий электронный микроскоп AURIGA CrossBeam. Основные параметры станции AURIGA CrossBeam

Сканирующий электронный микроскоп:

- Электронная пушка: автоэмиссионный катод Шоттки;
- Разрешение: 1.0нм @ 15кВ, 1.9нм @ 1кВ;
- Увеличение: 12х – 1000000х;
- Ускоряющее напряжение: 0.1 – 30кВ.

Сфокусированный ионный пучок:

- Разрешение: < 2.5нм @ 30 кВ;
- Увеличение: 300х – 500000х;
- Ускоряющее напряжение: 1.0 – 30кВ;

В методе рентгеновского микроанализа используется характеристический рентгеновский спектр, излучаемый образцом в камере электронного микроскопа. Сигнал анализируется как качественно, так и количественно, в результате чего определяется соотношение между химическим составом и морфологическими особенностями образца.

Характеристическое рентгеновское излучение возбуждается в области рассеяния первичных электронов, энергия которых превышает порог возбуждения. Ускоренный электрон из источника выбивает электрон с низких энергетических уровней атомных оболочек. Образовавшуюся вакансию заполняет электрон с более высокого энергетического уровня, испуская при этом квант. Таким образом, при возбуждении вещества электронами с определенной энергией, происходят внутренние электронные переходы внутри атома, сопровождающиеся испусканием уникального для каждого элемента характеристического излучения.

Характеристический рентгеновский сигнал позволяет определить полный химический состав образца. Обычно анализируется излучение, испускаемое материалом с глубины порядка 1 мкм, соответствующее глубине свободного пробега электронов. Энергодисперсионный анализ выполнен с помощью сканирующего электронного микроскопа AURIGA CrossBeam и энергодисперсионной приставки Oxford instruments xmax с диаметром окна 80мм. Предел детектирования при обычных энергиях (5-20 кВ) составляет ~0.5 ат.%, ошибка измерения концентрации $\pm 2\%$. Управление, контроль рабо-

ты и анализ полученных данных осуществляли с использованием программного пакета Analysis Station, AURIGA series, Version 3.7.

1.1.6. Измерение каталитической активности в реакции окисления монооксида углерода.

В настоящей работе изучение каталитической активности сложнооксидных катализаторов в реакции окисления СО проводились в реакторе проточного типа (рис. 1.1.1), в данной установке реализовался режим максимально близкий к идеальному вытеснению [5]. Для исследований образцы готовили в форме гранул: формовали в таблетки, а затем дробили и просеивали через сита с заданным размером ячеек $d=1,4 - 1,6$ мм. Перед началом эксперимента в реактор загружались гранулы катализатора, после этого подавали реакционную смесь. Содержание СО в газовой смеси не более 0,2 об. %, при этом скорость газового потока – 1 литр в минуту, нагрузка на катализатор при этом составляла 1700 мин^{-1} .

Для задания смеси использовались газовые баллоны поверочных газовых смесей (ПГС) с N_2 и СО (содержание СО – 20,3%, остальное – инертный наполнитель N_2). Для точного определения содержания оксида углерода в исходной и конечной реакционных смесях был использован газоанализатор Testo-350 XL. Экспериментальные данные получали при ступенчатом нагревании реакционной зоны.

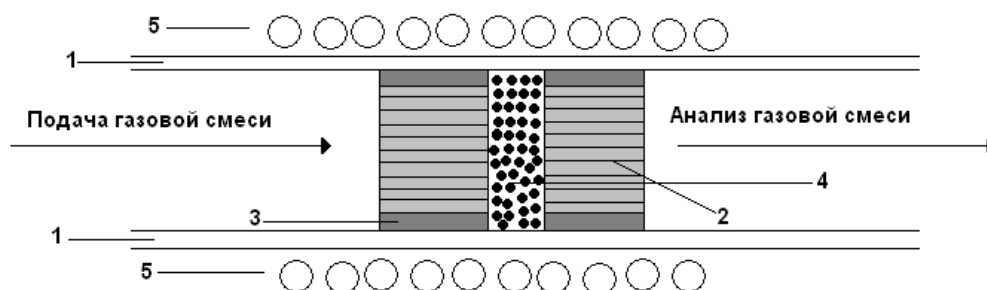


Рисунок – 1.1.1 Схема реактора проточного типа для определения каталитической активности

На рисунке цифрами обозначены:

1. кварцевая трубка
2. кордиерит с каналами для протока газа
3. уплотнитель
4. гранулированный катализатор
5. нагреватель

1.1.7. Измерение каталитической активности в реакции окисления сажи.

1.1.7.1. Изотермический режим.

Измерения проводили на воздухе в изотермическом режиме в открытом реакторе. Для этого в уже разогретую печь с терморегулятором помещали лодочки с навеской, затем проводили многократное взвешивание лодочки с навеской через определенные промежутки времени. Температуру в зоне реакции контролировали при помощи измерителя-регулятора Овен и термопары типа ХА. Некоторые эксперименты для проверки достоверности и воспроизводимости результатов осуществляли также путем непосредственного взвешивания образцов в ходе реакции на термовесах.

В качестве образцов использовали “реальную” сажу, образующуюся при сгорании керосина в авиационных турбинах на обкаточном стенде. Образование сажи может происходить при неблагоприятных условиях работы двигателя, например в пусковом режиме. Для изучения каталитической активности навеску сажи предварительно смешивали с 4-кратным количеством катализатора.

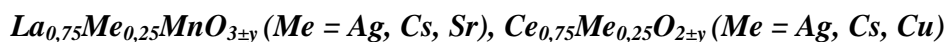
1.1.7.2. Политермический режим.

Для оценки каталитической активности образцов экспрессным политермическим методом смесь катализатора и сажи помещали в специальный тигель и проводили термический анализ на воздухе с использованием термоанализатора Mettler Toledo STAR[®] SW 8.10с соответствующим программным обеспечением. При этом получали кривые дифференциального термического (ДТА), гравиметрического анализа в интегральной (ТГ) и дифференциальной форме (ДТГ). Скорость нагрева образцов составляла 8 град/мин.

Для измерений использовали сажу марки Printex фирмы Degussa и П308, произведенную на заводе РТИ. Для изучения каталитической активности данным методом навеску технической сажи смешивали с 20 кратным количеством катализатора.

1.2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.

1.2.1. Синтез нанесенных сложнооксидных образцов валового состава



Методом пиролиза полимерно-солевых композиций были синтезированы образцы состава $Ce_{1-x}Me_xO_{2-\delta}$ ($Me = Cu, Cs, Ag, Fe, K; x=0.1-0.3$). Образцы $Ce_{1-x}Cu_xO_{2-\delta}$ ($x=0,1; 0,2$) представляют собой порошки серого цвета, $Ce_{1-x}Ag_xO_{2-\delta}$ ($x=0,05; 0,1$) – порошки темно-синего цвета, $Ce_{1-x}(Cs, K)_xO_{2-\delta}$ ($x=0,1 - 0,5$ с шагом 0,1) – желтого цвета. С увеличением содержания допанта окраска образцов становится более интенсивной.

Окончательная термообработка образцов проводилась при температуре 650°C, в течение 48 часов. Термообработка не проводилась при более высокой температуре для получения образцов с максимально возможной удельной поверхностью. Для этих же целей время отжига не увеличивалось. В

зависимости от условий проведения процесса синтеза и состава соединений при пиролизе полимерно-солевых композиций могут быть получены активные мелкодисперсные частицы, которые сильно спекаются даже при невысокой температуре, или устойчивые ансамбли частиц. При прочих равных условиях процесс синтеза каталитических материалов целесообразно выбирать, чтобы получались объекты второго типа, то есть устойчивые ансамбли частиц, синтез методом пиролиза ПСК с отжигом при 650 градусах и способствует получению подобных устойчивых агрегатов частиц.

Получение нанесенных сложнооксидных образцов

Непосредственному нанесению сложнооксидной композиции на высокопористый носитель предшествовала стадия получения стабилизирующего слоя оксида никеля. Как уже упоминалось выше, в роли промежуточного слоя в основном применяются оксиды алюминия и его аналогов. Ниже нами будет показана возможность замены такой подстилающей поверхности оксидом никеля, что заметно упростит процесс получения образцов, позволит заметно сократить время производства уже готового к использованию катализатора и его стоимость.

В результате обработки данных по термической устойчивости никелевых ВПЯМ различной пористости нами были выбраны режимы его термообработки. Для мелкопористого никелевого ВПЯМ термообработка проводилась в течение 4 часов при температуре 500°C. Получение же плотного оксидного слоя металла на крупнопористом никеле потребовало увеличения температуры до 650°C. В данных условиях оксид никеля образует на носителе сплошной плотный слой толщиной 0,2 – 0,4 мкм (рис. 1.2.1). Данные значения оптимальных температур коррелируют с литературными данными по устойчивости ВПЯМ носителей [6]. Увеличение температуры термообработки носителя свыше 650°C приводило к повышенной хрупкости образцов и как следствие делало их непригодными для эксплуатации в роли подстилающей поверхности для сложнооксидных композиций. Ухудшение механических свойств связано с утончением металлических перегородок никелевого ВПЯМ вследствие их окисления до оксида никеля.

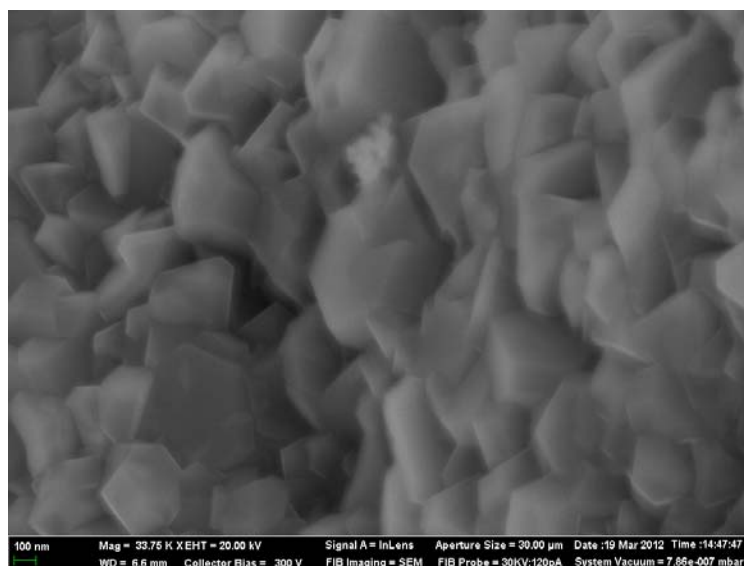


Рисунок 1.2.1 – Вид слоя NiO на крупнопористом никелевом носителе
(сканирующий электронный микроскоп AURIGA CrossBeam, увеличение 34000, напряжение 20 кВ)

Для синтеза нанесенных сложных оксидов применяли ПВС с концентрацией 3 – 10 %. Мелкопористый никель погружали в ПСК с концентрацией ПВС 3 – 5 %, крупнопористый с концентрацией ПВС 5 – 10 %. Следует отметить, что от используемой концентрации ПВС зависит как время, затрачиваемое на синтез, так и качественные характеристики получающегося каталитического покрытия. При уменьшении концентрации ПВС вязкость полимерно-солевой композиции уменьшается, а ее текучесть, соответственно, увеличивается, что обеспечивает возможность ее распределения на носителе более тонким и равномерным слоем, не забивая при этом поры носителя. Масса и толщина получающегося активного каталитического слоя меньше, чем при синтезе с использованием более вязких полимерно-солевых систем с большей концентрацией поливинилового спирта. Таким образом, с одной стороны, для получения заданного количества сложного оксида необходимо проводить нанесение в несколько стадий, что в целом увеличивает трудоемкость процесса. С другой стороны первый нанесённый каталитический слой, являясь более плотным, выполняет защитную функцию для никелевого ВПЯМ, что позволяет увеличить температуру конечной термообработки, повышение которой, например, может быть необходимо для формирования конкретного фазового состава сложнооксидной каталитической системы.

1.2.2 Фазовый состав.

Рентгенофазовый анализ проводили как для нанесенных сложнооксидных образцов, так и для образцов, предварительно отделенных от никелевой подложки. Существенная доля никелевого носителя в образцах нанесенного катализатора по сравнению с долей сложнооксидного покрытия (массо-

вая доля каталитического покрытия составляет 3-15%) значительно затрудняет расшифровку рентгенограмм. Однако, проведенные эксперименты указывают на то, что анализ основной каталитической фазы непосредственно на никелевом носителе в принципе возможен.

Фазовый состав сложнооксидных образцов приведён в таблице 1.2.1. На всех рентгенограммах присутствуют пики, соответствующие оксиду никеля NiO, который в данном случае является не примесной фазой, а остатком от носителя, который отделился вместе с каталитическим слоем.

Следует отметить, что наличие фазовых примесей, как правило, положительно сказывается на каталитической активности. Таким образом, задача по получению на оксидированном носителе композиции, включающей основную фазу (твёрдый раствор на основе перовскита или диоксида церия) и примеси, увеличивающие каталитическую активность, успешно решена.

Таблица 1.2.1 – Фазовый состав нанесенных образцов, предварительно отделенных от подложки

Валовый состав катализатора	Обнаруженные фазы
$\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{MnO}_{3\pm y}$	* $\text{LaMnO}_{3\pm y}$, Ag
$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_{3\pm y}$	* $\text{LaMnO}_{3\pm y}$, SrO, MnO_2
$\text{Ce}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$	** $\text{CeO}_{2-\delta}$, Ag
$\text{Ce}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$	** $\text{CeO}_{2-\delta}$, CuO

* $\text{LaMnO}_{3\pm y}$ – твёрдые растворы на основе $\text{LaMnO}_{3\pm y}$;

** $\text{CeO}_{2-\delta}$ – твёрдые растворы на основе $\text{CeO}_{2-\delta}$.

Методом пиролиза полимерно-солевых композиций были также синтезированы для сравнения и порошкообразные образцы валового состава $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{MnO}_{3\pm y}$, $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_{3\pm y}$, $\text{Ce}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$. Изучение фазового состава порошкообразных образцов показало, что образцы $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{MnO}_{3\pm y}$, $\text{Ce}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$, как и образцы на носителях, являются неоднородными и содержат такие же примесные фазы, как и нанесенные сложные оксиды. В данном случае наличие подложки не повлияло на формирование сложнооксидной системы. Сложный оксид $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_{3\pm y}$ при синтезе в виде порошка в отличие от покрытия являлся однофазным, что согласуется и с литературными данными [7]. Возможной причиной является слишком низкая температура окончательной термообработки, или наличие оксида никеля, который может входить в структуру манганита лантана.

1.2.3 Изучение морфологии нанесенных образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии

Для исследований были выбраны образцы катализаторов валового состава $\text{La}_{0.75}\text{Me}_{0.25}\text{MnO}_{3\pm y}$, где $\text{Me} = \text{Cs}, \text{Sr}$. Все образцы синтезированы методом пиролиза полимерно-солевых композиций. В качестве носителя выступал пористый никель с размером пор 0,2 – 0,3 мм (мелкопористый).

При изучении морфологии композиции $\text{Ni} / \text{NiO} / \text{La}_{0.75}\text{Cs}_{0.25}\text{MnO}_{3\pm y}$ с $S_{\text{уд}} = 2,1583 \text{ м}^2/\text{г}$ была отмечена особенность в структуре образующегося сложного оксида. Синтез первого слоя сложного оксида методом пиролиза полимерно-солевых композиций с небольшими концентрациями ПВС приводит к образованию кристаллической структуры, имеющей толщину порядка 0,7 – 1 мкм. При большем увеличении, согласно рисунку 1.2.2, видно, что сложнооксидный слой состоит из агрегатов частиц, размер которых находится в пределах 0,5 – 1,5 мкм. Данные агрегаты были обнаружены на всех, подвергающихся съёмке, участках образца. Изучение их поверхности в нанометровом диапазоне выявило ещё более сложную иерархическую структуру. Как оказалось, данные частицы состоят из более мелких сферических кристаллитов. Их размер согласно микрофотографиям составляет 20 – 30 нм. Это позволяет заключить, что метод пиролиза ПСК позволяет получить на ВПЯМ носителях наноструктурированный слой сложного оксида.

Повторное нанесение ПСК на мелкопористый пеноникель с последующим пиролизом и термообработкой приводит к образованию частично аморфизированной фазы, которая непосредственно не контактирует с подложкой из NiO. Такая структура образуется в пустотах ВПЯМ носителя и на кристаллической фазе (рисунок 1.2.3). Как видно из микрофотографий данная частично аморфизированная структура обладает развитой поверхностью и структурой микропор. Причём в микрометровом диапазоне размер пор и объёмных включений составляет около 100 мкм, при большем приближении обнаруживается развитая система пор и каналов, размер которых варьируется от 1 до 3 мкм. Что интересно перемычки сложного оксида в аморфизированной фазе также пронизаны каналами с размером 20 – 50 нм. Данная структура позволяет сохранять наименьшее газодинамическое сопротивление потоку газов свойственное ВПЯМ носителю. При этом достигается высокая удельная поверхность, что увеличивает зону контакта катализатор / сорбирующееся вещество в несколько раз.

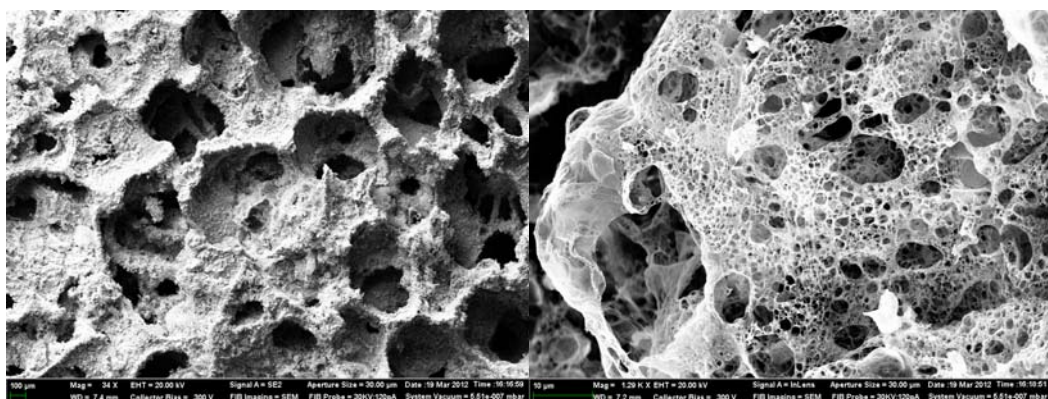


Рисунок 1.2.2 – Композиция $\text{Ni}_{\text{мелк}} / \text{NiO} / \text{La}_{0.75}\text{Cs}_{0.25}\text{MnO}_{3\pm y}$ (кристаллические образования)

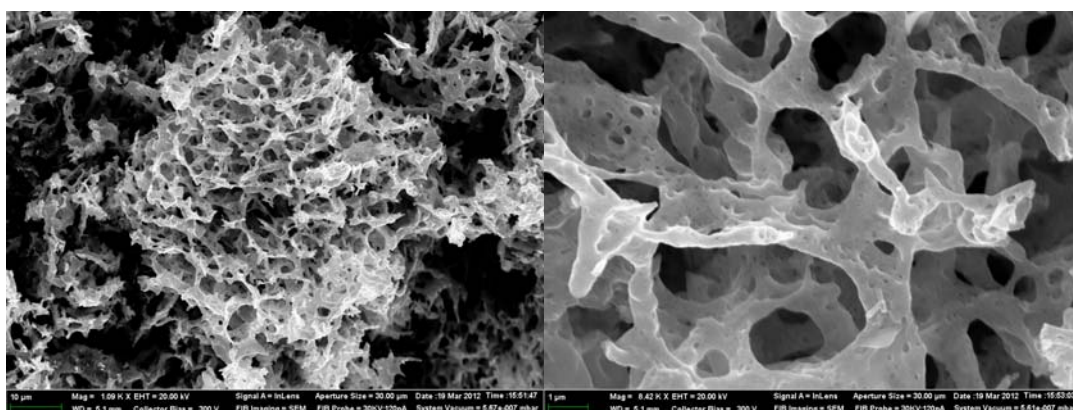


Рисунок 1.2.3 – Композиция $\text{Ni}_{\text{мелк}} / \text{NiO} / \text{La}_{0.75}\text{Cs}_{0.25}\text{MnO}_{3\pm y}$ (Аморфизированные образования)

Образование кристаллического покрытия на подложке NiO связано с особенностями структуры никелевого ВПЯМ. Носитель при получении плёнок оказывает топологическое ориентирующее действие, связанное с кривизной поверхности. Над выпуклой поверхностью кристаллитов оксида никеля рост сложнооксидных кристаллитов в среде прекурсора имеет более высокую скорость [8], а кристаллиты получаемой фазы могут иметь ось быстрого роста. Тогда при формировании материала сложнооксидные кристаллиты ориентируются одной из своих кристаллографических осей по нормали к поверхности и растут быстрее.

Образование двух состояний сложнооксидного покрытия: кристаллическоаморфизированного (рисунок 1.2.4, 1.2.5) свойственно и для композиции $\text{Ni} / \text{NiO} / \text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3\pm y}$. Отличие текстуры покрытия для данного состава состоит в частичном спекании частиц сложного оксида между собой. Это может быть связано с особенностями прохождения процесса пиролиза: высокая температура синтеза, высокий экзотермический эффект реакции. Размер кристаллитов составляет 200 – 300 нм. Аморфная фаза также обладает развитой структурой микропор и каналов с размером 30 – 50 нм.

Таким образом, можно сделать вывод, что для всех исследуемых образцов сохраняется тенденция к образованию кристаллитов сложного оксида в зоне контакта NiO / сложный оксид и аморфизированной структуры пустотах и микротрещинах носителя. При повышении концентрации ПВС в исходной ПСК закристаллизованность сложнооксидной композиции наблюдали в меньшей степени.

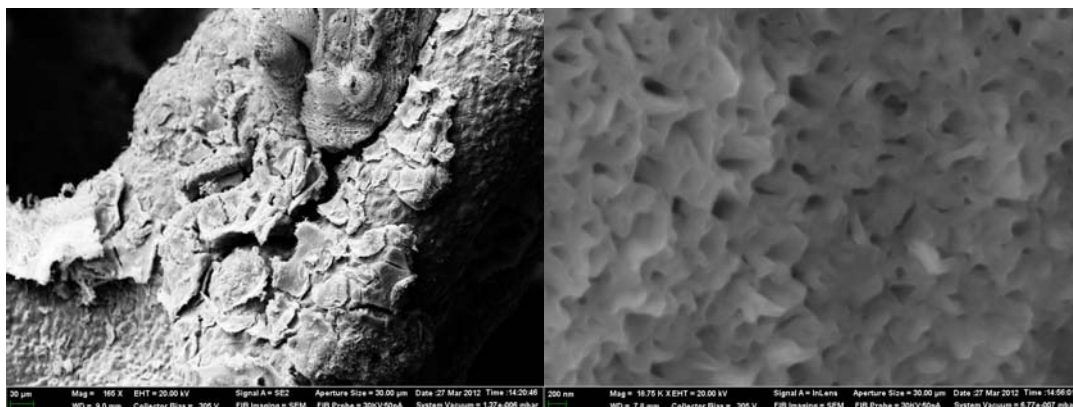


Рисунок 1.2.4 – $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3\pm y}$ (мелкопористый, кристаллический)



Рисунок 1.2.5 – $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3\pm y}$ (мелкопористый, аморфизированный)

1.2.4 Удельная поверхность

Ещё одним важным свойством катализатора, которое можно контролировать, варьируя условия синтеза – его удельная поверхность. Удельную поверхность нанесённых образцов измеряли по низкотемпературной сорбции азота методом БЭТ. Результаты измерения удельной поверхности представлены в таблице 1.2.2. Следует отметить, что невысокое значение удельной поверхности нанесённых катализаторов является следствием массового соотношения катализатор: носитель. В нашем случае массовая доля активного сложнооксидного покрытия составляет 5 – 10 %. Значение удельной поверхности, полученное для системы носитель – промежуточный слой – сложный оксид необходимо пересчитывать на сложный оксид, который будет иметь большую удельную поверхность, чем вся система в целом.

Наибольшее значение удельной поверхности среди всех образцов показали сложнооксидные покрытия состава $\text{La}_{0,75}\text{Cs}_{0,25}\text{MnO}_{3\pm y}$. Это объясняется наличием развитой аморфизированной фазы сложного оксида, что зафиксировано при помощи электронной микроскопии. Для синтеза данных образцов были использованы полимерно-солевые композиции с большим содержанием ПВС. Соответственно и был получен большой прирост по массе образца за счёт возникновения аморфизированной фазы, наличие которой подтверждено результатами сканирующей электронной микроскопии. Получение 2 слоя такого покрытия увеличило удельную поверхность катализатора более чем в 10 раз по сравнению с носителем. Удельная поверхность данных сложных оксидов, полученных в виде порошков составляла от 10 до 20 м²/г.

Таблица 1.2.2 – Значения удельной поверхности полученных образцов

Наименование образца	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}^*$	$\Delta m/m_0, \%^{**}$	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}^{***}$
ВПЯМ мелк.	0,2039	—	—
ВПЯМ мелк / NiO	0,1999	—	—
ВПЯМ мелк / NiO / $\text{La}_{0,75}\text{Cs}_{0,25}\text{MnO}_{3\pm y}$	2,1583	15,63	13,81
ВПЯМ мелк / NiO / $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{MnO}_{3\pm y}$	0,5721	5,13	11,15
ВПЯМ крупн	0,1098	—	—
ВПЯМ крупн / NiO	0,1022	—	—
ВПЯМ крупн / NiO / $\text{La}_{0,75}\text{Cs}_{0,25}\text{MnO}_{3\pm y}$	0,5081	11,47	4,43
ВПЯМ крупн / NiO / $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{MnO}_{3\pm y}$	0,2484	9,80	2,54

* — общая удельная поверхность каталитической системы;

** — массовая доля сложнооксидного покрытия;

*** — удельная поверхность сложнооксидного покрытия.

1.2.5 Изучение каталитической активности нанесенных сложнооксидных систем в реакции окисления монооксида углерода

Каталитическая активность полученных нанесенных на мелкопористый носитель сложнооксидных образцов валового состава $\text{La}_{0,75}\text{Me}_{0,25}\text{MnO}_3$ (Me=Sr, Cs, Ag) и $\text{Ce}_{0,75}\text{Me}_{0,25}\text{O}_2$ (M=Cu, Cs, Ag) в реакции окисления монооксида углерода в зависимости от природы допирующего иона была изучена в реакторе проточного типа. Следует отметить, что каталитическую активность в данной реакции проявляет именно нанесенный сложнооксидный слой, тогда как сам носитель обладает низкой активностью (рисунок 1.2.6). Группы образцов (на основе перовскита и флюорита) обладали близкой удельной поверхностью, что дало возможность сравнивать их каталитические свойства при введении различных допирующих элементов.

Иную картину мы наблюдаем для второй изученной нами системы, образцы нанесённых сложных оксидов валового состава $\text{La}_{0.75}\text{Me}_{0.25}\text{MnO}_3$ ($\text{Me}=\text{Sr}, \text{Cs}, \text{Ag}$) обладали достаточно высокой каталитической активностью в реакции окисления монооксида углерода, слабо зависящей от природы введённого допанта (рисунок 1.2.6). Параметры каталитической активности представлены в таблице 1.2.3.

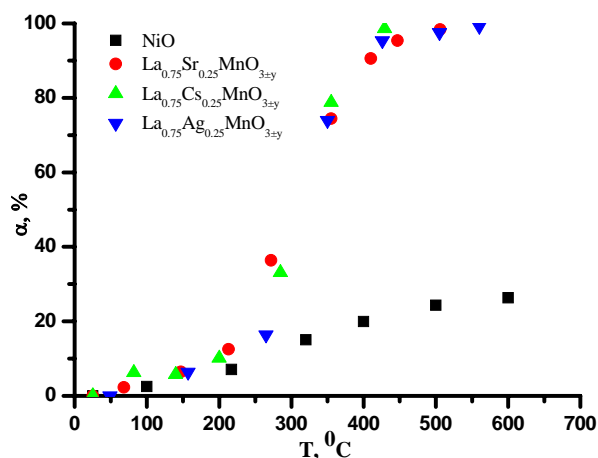


Рисунок 1.2.6 – Температурная зависимость степени превращения монооксида углерода для нанесённых образцов валового состава $\text{La}_{0.75}\text{Me}_{0.25}\text{MnO}_3$ ($\text{Me}=\text{Sr}, \text{Cs}, \text{Ag}$)

Таблица 1.2.3 – Параметры каталитической активности нанесенных катализаторов в реакции окисления монооксида углерода

Валовый состав ката- литического слоя	$T_{50}, ^\circ\text{C}$	$T_{90}, ^\circ\text{C}$
$\text{La}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{MnO}_{3\pm y}$	300	405
$\text{La}_{0.75}\text{Cs}_{0.25}\text{MnO}_{3\pm y}$	310	390
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3\pm y}$	300	410

$T_{50\%}, ^\circ\text{C}$ – температура достижения 50% превращения угарного газа,

$T_{90\%}, ^\circ\text{C}$ – температура достижения 90% превращения угарного газа.

Высокую каталитическую активность нанесенных образцов состава $\text{La}_{0.75}\text{Me}_{0.25}\text{MnO}_{3\pm y}$ и $\text{Ce}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{O}_2$ в целом можно объяснить следующими причинами. Активный сложнооксидный слой в системах $\text{La} - \text{Me} - \text{Mn} - \text{O}$ и $\text{Ce} - \text{M} - \text{O}$ является гетерогенной системой. Катализаторы гетерогенных реакций, к которым относится процесс окисления монооксида углерода на сложнооксидном катализаторе, имеющие сложный состав, часто проявляют более высокую активность [6]. Кроме того, наличие в структурах перовскита и флюорита ионов допанта способствует генерированию дополнительных

дефектов (например, $[Me_4^+]$ или вакансий по кислороду), что повышает каталитическую активность самой сложнооксидной фазы в окислительно-восстановительных процессах.

В ранее проведенных исследованиях было показано, что при нанесении на промежуточный слой оксида алюминия серебросодержащие манганиты лантана имели более высокую каталитическую активность в реакции окисления монооксида углерода, чем манганиты лантана, допированные стронцием [6]. В настоящей работе было обнаружено, что каталитическая активность тех же составов, нанесенных на промежуточный слой из оксида никеля, практически одинакова. По-видимому, синергетический эффект, проявляющийся при контакте нанокластеров металлического серебра, в серебросодержащих манганитах лантана, с промежуточным слоем из оксида алюминия, при использовании в качестве подложки оксида никеля отсутствует. Известны примеры, подтверждающие это. Сильное влияние природы подстилающей поверхности на каталитическую активность катализаторов на основе платиновых металлов показано в работе [9], где катализаторы с одинаковым размером частиц осаждались на поверхности диоксида церия или оксида алюминия. Влияние подстилающей поверхности может быть связано с воздействием на электронную структуру каталитических частиц, процессы образования на их поверхности промежуточных оксидных слоев, входящих в состав активных каталитических комплексов. При этом может изменяться энергия активации и скорость таких стадий каталитического превращения, как диссоциативная сорбция кислорода или десорбция продукта реакции – диоксида углерода. В некоторых случаях подстилающая поверхность оказывает блокирующее действие на процесс поверхностной диффузии частиц катализатора и препятствует их агрегации, сопровождающейся снижением каталитической активности. В каждом конкретном случае для установления механизма катализа необходимо использование дорогостоящих и трудоемких методов, например, РФЭС, ИК спектроскопия поверхности в специальных камерах с регулируемой газовой средой и т.п.

С практической точки зрения, существенным является тот факт, что каталитическая активность манганитов лантана нанесенных на промежуточный слой оксида никеля слабо зависит от природы введенного допанта. Это позволяет сделать предположение, что при производстве реальных систем для удешевления стоимости конечной продукции можно использовать стронций, как наиболее дешевый компонент.

1.2.4 Изучение возможности практического применения нанесенных сложнооксидных систем.

Проведены испытания термокаталитического устройства на основе сложнооксидных компонентов для обезвреживания токсичных веществ в газовых выбросах на базе предприятия «Форес» (г. Сухой Лог). Было изготовлено термокаталитическое устройство со сменными блоками. Три блока пеникеля, только с нанесенным слоем сложного оксида $La_{0.75}Ag_{0.25}MnO_3$, с использованием оксида

алюминия в качестве промежуточного слоя. Два дополнительных блока пеноникеля, с нанесенным слоем сложного оксида $\text{La}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{MnO}_3$, с использованием оксида алюминия в качестве промежуточного слоя, содержащего металлы платиновой группы. Толщина каждого блока составила 30 см.

В ходе испытаний в печь для обжига загружали некондиционные пропанты и фенолформальдегидные отходы (ф/ф), а также полимерно-солевые прекурсоры (содержащие нитраты и полимер - поливинилпирролидон) для синтеза сложнооксидных катализаторов. Измерения концентрации вредных веществ и соответствующей температуры проводили газоанализатором Testo350 XL внутри печи и после термокаталитического устройства.

В газовой среде были обнаружены продукты термического окисления фенолформальдегидной связки с аминосодержащим пластификатором, пиролиза отходов пластмассы и полимерно-солевой композиции в виде монооксида углерода CO, оксидов азота (NO и NO₂), окисляемые органические соединения, определяемые как сумма углеводородов (C_xH_y). Содержание NO₂ при этом во всех случаях не превышало 0,7 ppm, поэтому ниже приведены данные по NO_x, которые относятся преимущественно к NO.

Установлено, что выбросы вредных веществ в условиях испытаний носили залповый характер с ярко выраженным максимумом во времени. По этой причине в дальнейшем проводили оценку эффективности устройства путем сравнения максимально достигаемой концентрации вредных веществ до термокаталитического устройства и после него.

Максимально достигнутые концентрации указанных веществ в выбросах (перед термокаталитическим устройством): CO – до 4040 ppm (порядка 0,4 об. %), NO – до 710 ppm, углеводородов (окисляемых веществ) в пересчете на метан – до 1810 ppm.

Результаты замеров показали, что очистка газов с заметным эффектом начинает протекать при температуре порядка 150 °С. При этом происходит существенное снижение концентрации оксида азота. Было отмечено возрастание концентрации CO после катализатора при повышении температуры. Это может быть связано с тем, что реакция разложения выделяющихся органических веществ, в том числе дурнопахнущих и дымообразующих, интенсивно начинала протекать выше температуры порядка ~150°С, при этом монооксид углерода являлся продуктом их деструкции. После ~220°С каталитическое разложение токсичных органических соединений протекало достаточно эффективно с окислением углеродсодержащих частей уже до CO₂, об этом свидетельствовало уменьшение концентрации CO. Органолептически ощущалось при этом резкое снижение после термокаталитического устройства количества дурнопахнущих и дымообразующих веществ, выделяющихся из печи.

Загрузка термокаталитического устройства 3-мя сложнооксидными каталитическими элементами.

1. Прокаливание пропанта. Масса пропанта 72,1 гр. Температура в печи 500-550°C, температура катализатора 290-310°C.

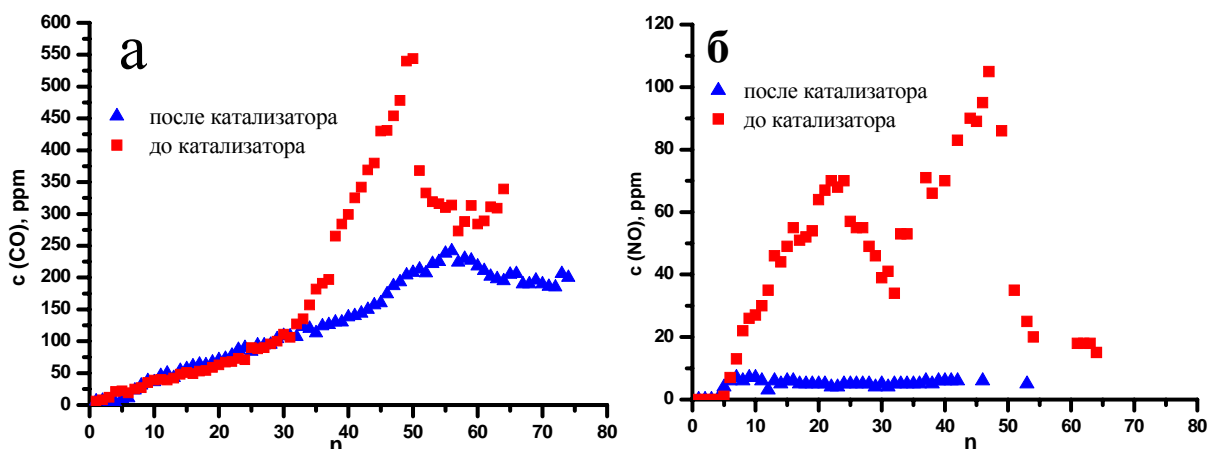


Рисунок 1.2.7 – Концентрация CO (а) и NO (б) на выходе из печи и после термокаталитического устройства в ходе последовательных замеров (n).

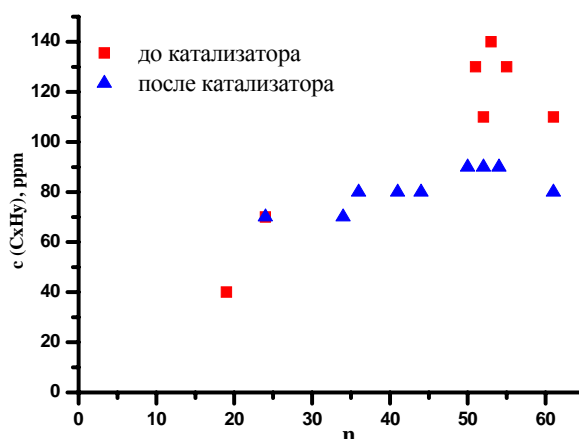


Рисунок – 1.2.8 Концентрация C_xH_y на выходе из печи и после термокаталитического устройства в ходе последовательных замеров (n).

2. Обжиг прекурсора для синтеза сложнооксидной композиции состава $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSM), используемой при изготовлении каталитических материалов. Масса прекурсора 3,3 гр. Температура в печи 500-550°C, температура катализатора 290-310°C.

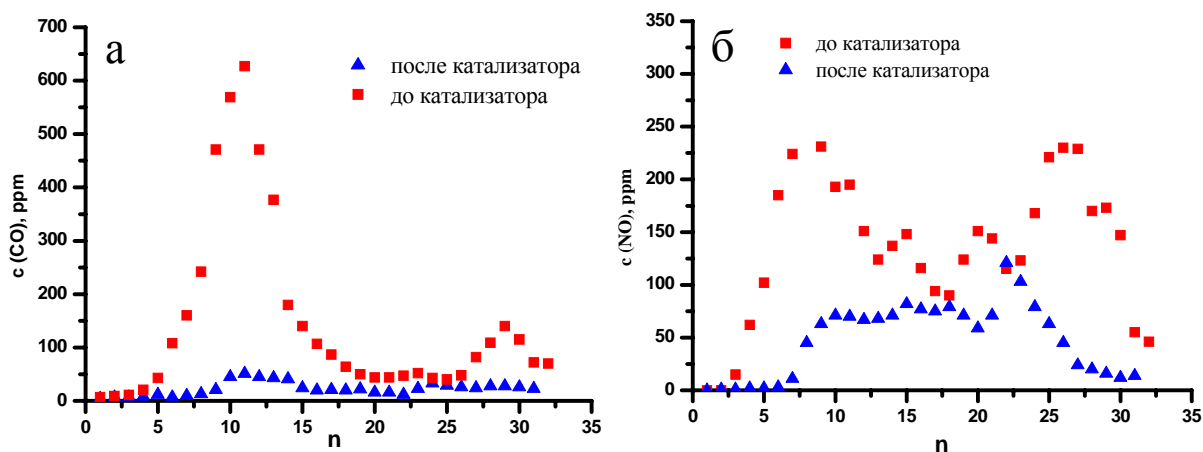


Рисунок 1.2.9 – Концентрация CO (а) и NO (б) на выходе из печи и после термokatалитического устройства в ходе последовательных замеров (n).

3. Отжиг отходов пластамасс. Масса образца 10,3 гр. Температура в печи 500-550°C, температура катализатора 290-310°C.

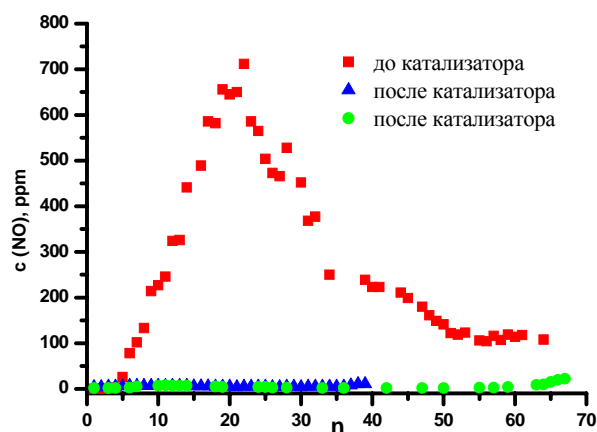


Рисунок 1.2.10 – Концентрация CO на выходе из печи и после термokatалитического устройства в ходе последовательных замеров (n).

Загрузка термokatалитического устройства 3-мя сложноокисными каталитическими элементами и дополнительно 2-мя элементами с металлами платиновой группы.

1. Прокаливание пропанта. Масса пропанта 72,1 гр. Температура в печи 500-550°C, температура катализатора 290-310°C.

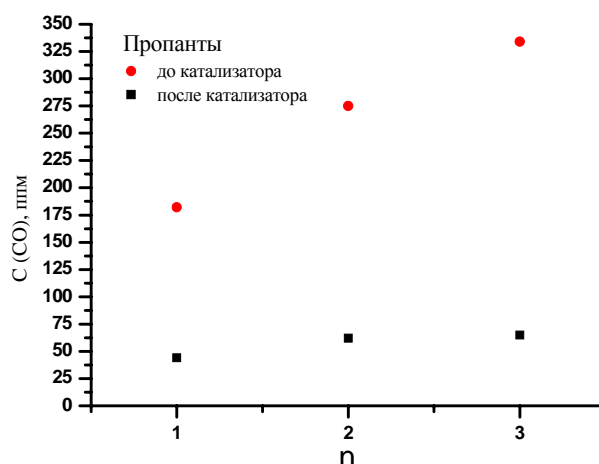


Рисунок 1.2.11 – Концентрация CO на выходе из печи и после термokatалитического устройства в ходе последовательных замеров (n).

3. Отжиг отходов пластмасс. Масса образца 10,3 гр. Температура в печи 500-550°C, температура катализатора 290-310°C.

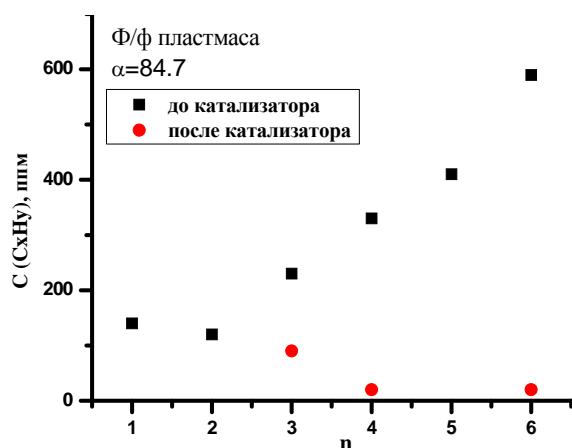


Рисунок 1.2.12 – Концентрация C_xH_y на выходе из печи и после термokatалитического устройства в ходе последовательных замеров (n).

2. Обжиг прекурсора для синтеза сложнооксидной композиции состава La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ (LSM), используемой при изготовлении каталитических материалов. Масса прекурсора 3,3 гр. Температура в печи 500-550°C, температура катализатора 290-310°C.

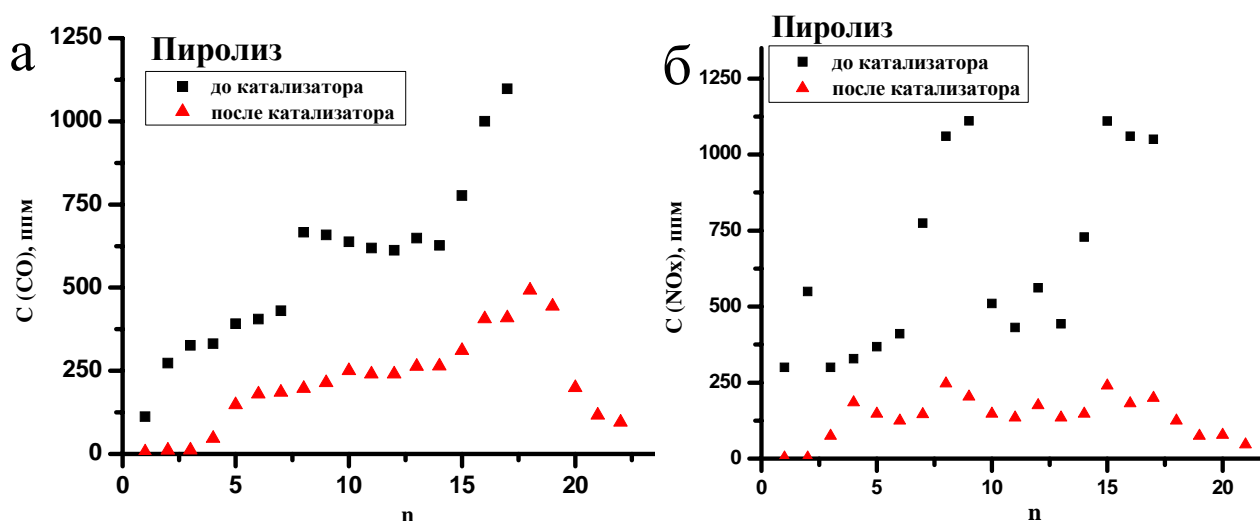


Рисунок 1.2.13 Концентрация CO (а) и NO (б) на выходе из печи и после термokatалитического устройства в ходе последовательных замеров (n).

Сравнение результатов при использовании только сложнооксидных катализаторов и загрузке термokatалитического устройства дополнительно элементами, содержащими металлы платиновой группы, показало, что принципиально каталитический блок может быть изготовлен на основе сложнооксидных катализаторов и обеспечивать приемлемый уровень очистки газов. Решение вопроса о необходимости использования платиносодержащих катализаторов может быть принято эксплуатирующей организацией на основе дополнительных испытаний непосредственно по месту работы термokatалитического устройства, а также на основе совместного анализа требований к отходящим газам и ценовым показателям.

Для использования в дальнейшей работе могут быть отмечены следующие особенности процессов очистки газов, которые наблюдали в ходе испытаний, они нашли отражение в таблице 2. Эффективное восстановление оксида азота происходит при значительном (5-6 кратном) избытке монооксида углерода. По-видимому, реакции восстановления оксидов азота и окисления избытка CO могут быть в данном случае конкурирующими: относительно высокая степень конверсии оксидов азота приводит к некоторому снижению дожигания CO.

В результате испытаний показана возможность использования термokatалитического устройства для очистки отходящих газов при обжиге некондиционных пропантов и в других сходных процессах. Представленный для испытаний образец термokatалитического устройства со съемными катализаторами может быть использован как прототип для создания промышленных устройств очистки газов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом пиролиза полимерно-солевых композиций были синтезированы сложнооксидные образцы $\text{Ce}_{0.75}\text{Me}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Ag}, \text{Cs}, \text{Cu}, \text{K}, \text{Fe}$), Методом пиролиза полимерно-солевых композиций были синтезированы нанесенные сложнооксидные катализаторы валового состава $\text{Ce}_{0.75}\text{Me}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Ag}, \text{Cs}, \text{Cu}$), $\text{La}_{0.75}\text{Me}_{0.25}\text{MnO}_{3\pm y}$ ($\text{Me} = \text{Ag}, \text{Cs}, \text{Sr}$). В качестве промежуточного слоя был выбран оксид никеля. Подобраны условия получения плотного слоя NiO , оптимальные условия получения каталитического слоя

2. Методом сканирующей электронной микроскопии была изучена морфология получающегося каталитического покрытия $\text{La}_{0.75}\text{Cs}_{0.25}\text{MnO}_{3\pm y}$ и $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3\pm y}$, нанесенного на высокопористый ячеистый материал – пеноникель с диаметром пор 0,2 – 0,3 мкм. Установлена необходимость получения сложнооксидного слоя катализатора в 2 этапа для обеспечения наилучшей морфологии.

3. Изучена каталитическая активность нанесенных образцов в зависимости от вводимого в состав сложного оксида допанта. Показано, что для системы $\text{Ce}_{0.75}\text{Me}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Ag}, \text{Cs}, \text{Cu}$) зависимость каталитической активности от природы допанта существенна, для системы $\text{La}_{0.75}\text{Me}_{0.25}\text{MnO}_{3\pm y}$ каталитическая активность в реакции окисления монооксида углерода слабо зависит от природы допирующего иона.

4. Проведены испытания терموкаталитического устройства на основе сложнооксидных компонентов для обезвреживания токсичных веществ в газовых выбросах. В результате испытаний показана возможность использования терموкаталитического устройства для очистки отходящих газов при обжиге некондиционных пропантов и в других сходных процессах. Представленный для испытаний образец терموкаталитического устройства со съемными катализаторами может быть использован как прототип для создания промышленных устройств очистки газов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Порсин А.В., Аликин Е.А., Данченко Н.М., Рычков В.Н. Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И. Измерение кислородной емкости оксидов $\text{Ce}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ в реакции окисления СО // Катализ в промышленности. 2007., №6. С. 39–45.
2. Русских О.В. Формирование и физико-химические свойства сложнооксидных компонентов каталитических систем // Автореф... канд. хим. наук. /Екатеринбург. – 2011. – 24 с.
3. Остроушко А.А. Каталитическое действие неорганических ионов на окислительно-восстановительные процессы в полимерно-солевых композициях при синтезе сложнооксидных материалов // Неорг. Матер. 2004. Т. 40 №3 с. 312-316.
4. JCPDS - Internation Centre for Diffraction Data. 2000. PCPDFWiN v. 2.1.
5. Боресков Г. К. Количественная характеристика каталитической активности // Кинетика и катализ. 1962. Т. 3. № 4. С. 470–480.
6. Анциферов В. Н., Макаров А. М., Остроушко А. А. Проблемы порошкового материаловедения. Часть 4. Высокопористые проницаемые ячеистые материалы – перспективные носители катализаторов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006 – С. 134-158.
7. Темкин М. И., Киперман С. Л., Лукьянова Л. И. Проточно-циркуляционный метод изучения кинетики гетерогенных каталитических реакций // Докл. АН СССР. – 1950. – Т. 74, № 4. – С. 763–766.
8. Анциферов В.Н., Остроушко А.А., Макаров А.М. Синтез, свойства и применение катализаторов окисления сажи на основе модифицированных высокопористых ячеистых материалов, модифицированных сложнооксидными композициями. Пермь: Изд-во Перм. гос. тех. Ун-та, 2008. 204 с.
9. Порсин А.В. Разработка термостабильного $\text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Rh}$) катализатора, модифицированного оксидами $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ для очистки отходящих газов бензиновых двигателей // Автореф... канд. хим. наук. /Новосибирск: ИК им. Г.К. Борескова СО РАН. – 2010. – 20 с.